

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-101081

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl. H01L 33/00
 C09K 11/08
 C09K 11/62
 C09K 11/66
 C09K 11/67
 C09K 11/74
 C09K 11/80

(21)Application number : 2002-192839

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1997

(72)Inventor : NISHIDA KAZUNARI
 ARAI KIYOTAKA

(30)Priority

Priority number : 08292170

Priority date : 05.11.1996

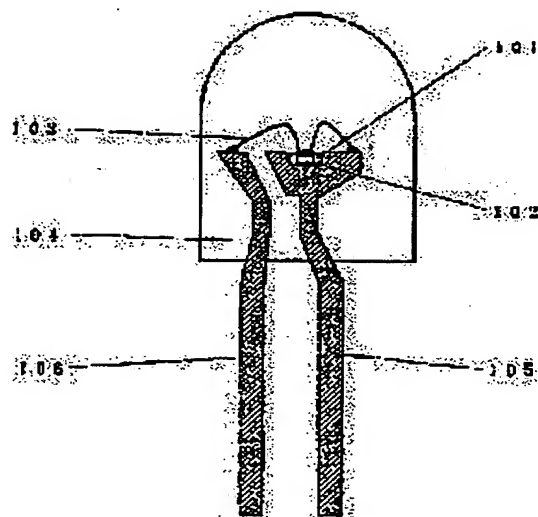
Priority country : JP

(54) LIGHT-EMITTING DIODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting diode including a light emission component of the long-wavelength side of the visible light range, which uses a fluorescent substance.

SOLUTION: The light-emitting diode, which can emit white light by mixing bluish light from a semiconductor light-emitting element, formed of a nitride-based compound semiconductor and light of yellow of a 1st fluorescent material made of an yttrium-aluminum-garnet fluorescent substance activated by cerium which absorbs the bluish light and converts its wavelength is a light-emitting diode, capable of white light emission of high color rendering, for which the 2nd fluorescent substance used together with the 1st fluorescent substance is excited by the light emission wavelength from a semiconductor light-emitting element to emit reddish light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-101081

(P2003-101081A)

(43) 公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト*(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

N 4 H 0 0 1

C 5 F 0 4 1

C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

J

11/62

C P N

11/62

C P N

11/66

C P P

11/66

C P P

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-192839(P2002-192839)

(62) 分割の表示 特願平9-299219の分割

(22) 出願日 平成9年10月30日(1997.10.30)

(31) 優先権主張番号 特願平8-292170

(32) 優先日 平成8年11月5日(1996.11.5)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 西田 一成

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 荒井 清隆

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

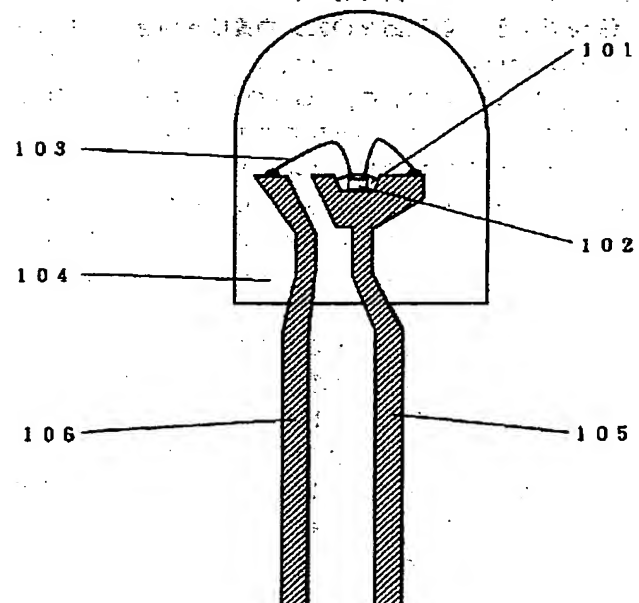
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード

(57) 【要約】

【課題】本発明は蛍光物質を用いた可視光域における長波長側の発光成分を含む発光ダイオードを提供することにある。

【解決手段】本発明は窒化物系化合物半導体からなる半導体発光素子からの青色系の光と、該青色系の光を吸収し波長変換するセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質からなる第1の蛍光物質の黄色との混色により白色発光が可能な発光ダイオードであって、第1の蛍光物質と共に用いられる他の第2の蛍光物質が半導体発光素子からの発光波長によって励起され赤色系の光を放出する高演色性の白色発光が可能な発光ダイオードである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物系化合物半導体からなる半導体発光素子からの青色系の光と、該青色系の光を吸収し波長変換するセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質からなる第1の蛍光物質の黄色との混色により白色発光が可能な発光ダイオードであって、

前記第1の蛍光物質と共に用いられる他の第2の蛍光物質は、前記半導体発光素子からの発光波長によって励起され赤色系の光を放出することを特徴とする高演色性の白色発光が可能な発光ダイオード。

【請求項2】 半導体発光素子と、該半導体発光素子が発光する青色系の光を吸収し波長変換して発光する第1の蛍光物質及び第2の蛍光物質を有する白色発光が可能な発光ダイオードであって、

前記半導体発光素子の発光層は窒化ガリウム系化合物半導体からなり、且つ前記第1の蛍光物質はセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質であると共に、前記第1の蛍光物質と共に用いられる他の第2の蛍光物質は前記半導体発光素子からの発光波長によって励起され赤色系の光を放出してなることを特徴とする高演色性の白色発光が可能な発光ダイオード。

【請求項3】 前記第1の蛍光物質は $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_{1-y-z}In_yGa_z)_5O_{12}:Ce$ である請求項1又は請求項2に記載の白色発光が可能な発光ダイオード。

但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $y + z \leq 1$ 、REは、Y、Gd、Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

【請求項4】 前記第2の蛍光物質は $aMgO \cdot bLi_2O \cdot Sb_2O_3 : cMn$ 、 $dMgO \cdot eTiO_2 : fMn$ 、 $gMgO \cdot hMgF_2 \cdot GeO_2 : iMn$ から選択される少なくとも一種である請求項1又は請求項2に記載の白色発光が可能な発光ダイオード。

但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4$ 、 $0.0 \leq h \leq 1$ 、 $0.003 \leq i \leq 0.05$ である。

【請求項5】 前記蛍光物質の平均粒径は、 $0.2 \mu m$ から $0.7 \mu m$ である請求項1又は請求項2に記載の白色発光が可能な発光ダイオード。

【請求項6】 前記蛍光物質の粒度分布が $0.2 < 10g \text{ シグマ} < 0.45$ である請求項1又は請求項2に記載の白色発光が可能な発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、光センサー、光プリンターヘッド、照光式スイッチ及び各種インジケータなどに利

用される赤色系が発光可能な発光ダイオードなどに係わる。特に、使用環境によらず高輝度、高効率な発光が可能であると共に温度変化に対して色調変化や輝度変化が少ない発光ダイオードに関する。

【0002】

【従来技術】 発光ダイオード（以下、LEDともいう）やレーザーダイオード（以下、LDともいう）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。振動やON/OFF点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため各種インジケータや種々の光源として利用されている。最近、超高輝度高効率な発光ダイオードとしてRGB

（赤、緑、青色）などの発光ダイオードがそれぞれ開発された。これに伴いRGBの三原色を利用したLEDディスプレイが省電力、長寿命、軽量などの特長を生かして飛躍的に発展を遂げつつある。

【0003】 発光ダイオードは使用される発光層の半導体材料、形成条件などによって紫外から赤外まで種々の発光波長を放出させることが可能とされている。また、優れた単色性ピーク波長を有する。

【0004】 しかしながら、現在のところ可視光のうち青色や緑色の比較的短波長を高輝度に発光可能な発光素子としては、窒化物系化合物しか実用化されていない。また、窒化物系化合物半導体を利用した発光素子は種々の発光波長を高輝度に発光することが可能であるが、現在のところ可視域の長波長側において高効率に発光可能なものを形成させることが困難である。

【0005】 一方、赤色系が高輝度に発光可能な発光ダイオードとしては、 $GaAlAs$ 、 $GaAsP$ 、 $AlGaInP$ などを発光層にもつものが利用されている。そのため、RGB（赤、緑、青）の発光を同一半導体を用いて高輝度に発光させることができない。青色や緑色に関しては、実質的に同じ半導体材料を利用することができものの赤色に関しては青色や緑色と異なる半導体材料を利用することとなる。半導体材料が異なると駆動電圧などが異なる。そのため、個々に電源を確保する必要があり回路構成が複雑になる。また、半導体材料が異なることに起因して温度変化に対する色調や輝度の変化率がそれぞれ大きく異なる。図9に、窒化物系化合物半導体を用いた発光素子（Aが青色、Bが緑色）の輝度に比べて他の発光素子（Cが赤色）の特性が大きく異なる具体例を示す。

【0006】 RGBの発光ダイオードをそれぞれ発光させ混色表示させてある場合、温度変化などにより色調や輝度の特性が大きく異なると色バランスなどが崩れる。特に、人間の目は、白色に関して感度が良く少しの色ずれでも識別できる。したがって、RGBが異なる半導体材料からなる発光素子の混色光を利用して白色系を発光させると温度変化によるホワイトバランスなどが特に大きな問題となる。このような色調変化や輝度変化は表示

ディスプレイ、光センサーや光プリンターなどにおいて大きな問題となる。

【0007】さらに、発光ダイオードは優れた単色性ピーク波長を有するが故に白色系発光光源などとさせるためには、RGBなどが発光可能な各LEDチップをそれぞれ近接配置して発光させ拡散混色させる必要がある。このような発光ダイオードは、種々の色を自由に発光させる発光装置としては有効であるが、白色系やピンクなどの色のみを発光させる場合においても青緑色系及び黄色系の発光ダイオード、赤色系、緑色系及び青色系の発光ダイオードをそれぞれ使用せざるを得ない。LEDチップは、半導体であり色調や輝度のバラツキもまだ相当ある。

【0008】また、上述の如く、各半導体ごとに電流などを調節して白色系など所望の光を発光させなければならない。異なる半導体材料を用いた発光素子の場合、個々の温度特性の差や経時変化が大きく異なり、色調などが種々変化してしまう場合がある。使用開始時に白色光等とさせるべく設定させていたとしても発光ダイオード自身の発熱等により色ずれ、輝度むらなどが生じる場合がある。さらに、LEDチップからの発光を均一に混色させなければ色むらを生ずる場合がある。

【0009】本出願人は先にLEDチップの発光色を蛍光物質で色変換させた発光ダイオードとして特開平5-115260.9号公報、特開平7-99345号公報などに記載された発光ダイオードを開発した。これらの発光ダイオードによって、青色光を発光するLEDチップを用いて他の発光色を効率よく発光させることができる。

【0010】具体的には、発光層のエネルギーバンドギャップが大きいLEDチップをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LEDチップは、LEDチップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電気的に接続させる。そして、LEDチップを被覆する樹脂モールド部材中などにLEDチップからの光を吸収し波長変換する蛍光物質を含有させて形成させてある。これにより、LEDチップから青色の発光を吸収し別の色を高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0011】発光素子からの発光波長により励起される蛍光物質は、蛍光染料、蛍光顔料さらには有機、無機化合物などから様々なものが挙げられる。また、蛍光物質は、残光性が長いものと実質的にないものなどがある。さらに、発光素子からの発光波長を波長の短いものから長い波長へと変換する、或いは発光素子からの発光波長を波長の長いものから短い波長へと変換するものがある。

【0012】

【発明が解決する課題】しかしながら、波長の長いものから短い波長へと変換する場合、変換効率が極めて悪く実用に向かない。さらに、多段励起を必要とするため励

起波長量に対してリニアに発光量が増えない。また、発光素子周辺に近接して配置された蛍光物質は、太陽光よりも約30倍から40倍にも及ぶ強照射強度の光線にさらされる。特に、発光素子であるLEDチップを高エネルギーバンドギャップを有する半導体を用い蛍光物質の変換効率向上や蛍光物質の使用量を減らした場合においては、LEDチップから発光した光が可視光域にある場合でも光エネルギーが必然的に高くなる。紫外域に至っては極めて光エネルギーが高くなる。この場合、発光強度を更に高め長期に渡って使用すると、蛍光物質自体が劣化しやすいものがある。蛍光物質が劣化すると色調がずれる、或いは光の外部取り出し効率が低下する場合がある。

【0013】同様に発光素子の近傍に設けられた蛍光物質は、発光素子の昇温や外部環境からの加熱など高温にもさらされる。発光ダイオードとして利用する場合は、一般的に樹脂モールドに被覆されてはいるものの外部環境からの水分の進入などを完全に防ぐことができない。また、製造時に付着した水分を完全に除去することもできない。蛍光物質によっては、このような水分が発光素子からの高エネルギー光や熱によって蛍光物質の劣化を促進する場合もある。また、イオン性の有機染料に至ってはチップ近傍では直流電界により電気泳動を起こし、色調が変化する可能性もある。

【0014】さらに、蛍光物質の分解により生じたイオンなどが発光素子を汚染する或いは、発光素子からの波長を反射するカップや発光素子を電気的に接続させる導電性ワイヤーなどが変質し取り出し効率が低下する場合もある。

【0015】したがって、本発明は赤色系の発光波長成分を含む発光ダイオードを提供することにある。また、より高輝度、長時間の使用環境下においても発光率の低下や色ずれの極めて少ない赤色系の発光波長成分を含む発光ダイオードなどを提供することを目的とする。特に、赤色系とは異なる他の色が発光可能な窒化物系化合物半導体と諸特性が揃った赤色系の発光波長成分が発光可能な発光ダイオードを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化物系化合物半導体からなる半導体発光素子からの青色系の光と、青色系の光を吸収し波長変換するセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質からなる第1の蛍光物質の黄色との混色により白色発光が可能な発光ダイオードである。特に、第1の蛍光物質と共に用いられる他の第2の蛍光物質は半導体発光素子からの発光波長によって励起され赤色系の光を放出する高演色性の白色発光が可能な発光ダイオードである。

【0017】また、本発明は半導体発光素子と、半導体発光素子が発光する青色系の光を吸収し波長変換して発光する第1の蛍光物質及び第2の蛍光物質を有する白色

発光が可能な発光ダイオードであって、半導体発光素子の発光層は窒化ガリウム系化合物半導体からなり、且つ第1の蛍光物質はセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質であると共に、第1の蛍光物質と共に用いられる他の第2の蛍光物質は半導体発光素子からの発光波長によって励起され赤色系の光を放出してなる高演色性の白色発光が可能な発光ダイオードである。

【0018】請求項3に記載の本発明は、第1の蛍光物質が $(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_{1-y-z}In_yGa_z)O_{12}$:Ceである。但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $y+z \leq 1$ 、REは、Y、Gd、Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

【0019】請求項4に記載の本発明は、第2の蛍光物質が $aMgO \cdot bLi_2O \cdot Sb_2O_3$:cMn、 $dMgO \cdot eTiO_2$:fMn、 $gMgO \cdot hMgF_2 \cdot GeO_2$:iMnから選択される少なくとも一種である。但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 3$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.05$ 、 $2.5 \leq g \leq 4$ 、 $0.0 \leq h \leq 1$ 、 $0.003 \leq i \leq 0.05$ である。

【0020】請求項5に記載の本発明は、蛍光物質の平均粒径が $0.2 \mu m$ から $0.7 \mu m$ であり、請求項6に記載の本発明は、蛍光物質の粒度分布が $0.2 < \log \sigma < 0.45$ である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、種々の実験の結果、光エネルギーが比較的高い発光波長を発光する発光素子からの発光波長を蛍光物質によって変換させる発光装置において、特定の発光素子及び特定の蛍光物質を選択することにより高輝度、長時間の使用時における光効率低下や色ずれを防止し高輝度に発光できることを見出し本発明を成すに至った。

【0022】特に本発明の発光素子に用いられる窒化物系化合物半導体は、紫外光から青色、緑色（発光波長の主ピークが $365 nm$ から $530 nm$ ）を効率よく発光することができる。しかしながら蛍光物質から見ると励起光源の励起波長範囲が上述の如く極めて狭く、且つピーク性を持っている。そのため、発光装置としての光度や発光効率を向上させるためには選択された特定の発光素子及び特定の蛍光物質との組み合わせが必要となる。

【0023】即ち、発光装置に用いられる蛍光物質としては、

1. 耐光性に優れていることが要求される。特に、発光素子などの微小領域から強放射されるために発光素子に接して或いは近接して設けられた蛍光物質は、太陽光の約30倍から40倍にもおよぶ強照射強度にも十分耐える必要がある。発光素子が紫外域に発光する場合は、紫外線に対する耐久性も要求される。

2. 発光効率を向上させるため、窒化物系化合物半導体

からの発光波長に対して効率よく励起されること。

3. 励起によって効率よく発光可能なこと。

4. 発光素子近傍に配置される場合、温度特性が良好であること。

5. 発光ダイオードの利用環境に応じて耐候性があること

6. 発光素子などを損傷しないこと。

7. 色調が組成比或いは複数の蛍光物質の混合比で連続的に変化可能なことなどの特徴を有することが求められる。

【0024】これらの条件を満たすものとして本発明は、発光素子として発光層に高エネルギーバンドギャップを有する窒化物系化合物半導体素子を、蛍光物質として $aMgO \cdot bLi_2O \cdot Sb_2O_3$:cMn、 $dMgO \cdot eTiO_2$:fMn、 $gMgO \cdot hMgF_2 \cdot GeO_2$:iMn、 $jCaO \cdot kMnO \cdot TiO_2$:lPr、 $mM_2O_3 \cdot (P_{1-n}V_n)_2O_5$:oEu $_2O_3$ 、 M_3O_2S :pEu、 M_4O :qEuから選択される少なくとも一種を用いる。これにより発光素子から放出された高エネルギー光を長時間近傍で高輝度に照射した場合であっても発光色の色ずれや発光輝度の低下が極めて少ない赤色系の発光波長成分である長波長成分を高輝度に有する発光装置とすることができる。

【0025】具体的な発光装置の一例として、チップタイプLEDを図2に示す。チップタイプLEDの筐体204内に窒化ガリウム系半導体を用いたLEDチップ202をエポキシ樹脂などを用いてダイボンド固定させてある。導電性ワイヤー203として金線をLEDチップ202の各電極と筐体に設けられた各電極205とにそれぞれ電気的に接続させてある。 $5MgO \cdot 3Li_2O \cdot Sb_2O_5$ として $Mg_5Li_6Sb_2O_{13}$:Mnをエポキシ樹脂中に混合分散させたものをLEDチップ、導電性ワイヤーなどを外部応力などから保護するモールド部材201として均一に充填し硬化形成させる。このような発光ダイオードに電力を供給させることによってLEDチップ202を発光させる。LEDチップ202からの発光によって励起された蛍光物質からの発光、或いは蛍光物質からの発光とLEDチップ202からの光との混色光が発光可能な発光装置とすることができる。以下、本発明の構成部材について詳述する。

（蛍光物質）本発明に用いられる蛍光物質としては、発光素子の発光波長により励起されて発光素子からの励起波長より長波長を発光する蛍光物質をいう。具体的な蛍光物質としては、 $aMgO \cdot bLi_2O \cdot Sb_2O_3$:cMn、 $dMgO \cdot eTiO_2$:fMn、 $gMgO \cdot hMgF_2 \cdot GeO_2$:iMn、 $jCaO \cdot kMnO \cdot TiO_2$:lPr、 $mM_2O_3 \cdot (P_{1-n}V_n)_2O_5$:oEu $_2O_3$ 、 M_3O_2S :pEu、 M_4O :qEuから選択される少なくとも一種である。

【0026】（但し、 $2 \leq a \leq 6$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 0.0

$0.1 \leq c \leq 0.05$, $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 2$, $0.01 \leq f \leq 0.05$, $2.5 \leq g \leq 4$, $0.0 \leq h \leq 1$, $0.003 \leq i \leq 0.05$. M1はZn、Mg、Sr、Baより選択される少なくとも1種。j+k+l=1, $0 < k \leq 0.4$, $0.00001 \leq l \leq 0.2$. M2はLa、Y、Sc、Lu、Gdより選択される少なくとも1種。0.5 ≤ m ≤ 1.5, $0 < n \leq 1$, $0.001 \leq o \leq 0.5$. M3はLa、Y、Ga、Sc、Luより選択される少なくとも1種。0.0005 ≤ p ≤ 0.1. M4はLa、Y、Gaより選択される少なくとも1種。0.0005 ≤ q ≤ 0.1である。) 蛍光物質からの可視域光のみを外部に放出させるためには、窒化物系化合物半導体から放出され蛍光物質を励起する励起波長を紫外域にする。或いは、発光素子が放出した励起波長を実質的に全て蛍光物質で波長変換させる。さらには、発光素子が発光し蛍光物質で変換されなかった光をピグメントなどにより吸収させることで蛍光物質からの可視域光のみ外部に放出させることができる。

【0027】一方、発光素子から放出された可視発光波長と蛍光物質からの蛍光を共に外部に放出させる場合、発光装置外部に発光素子からの可視発光波長と蛍光物質からの蛍光とがモールド部材などを透過する必要がある。したがって、蛍光物質をスパッタリング法などにより形成させた蛍光物質の層内に発光素子を閉じこめ、蛍光物質層に発光素子からの光が透過する開口部を1乃至2以上有する構成の発光装置としても良い。また、蛍光物質層を発光素子からの光が透過する程度に薄く形成させる。同様に、蛍光物質の粉体を樹脂や硝子中に含有させ発光素子からの光が透過する程度に薄く形成させても良い。蛍光物質と樹脂などとの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより、赤色系の発光波長を含む任意の色調を提供させることができる。

【0028】蛍光物質の含有分布は、混色性や耐久性にも影響する場合がある。すなわち、蛍光物質が含有されたコーティング部やモールド部材の表面側から発光素子に向かって蛍光物質の分布濃度が高い場合は、外部環境からの外力、水分などの影響をより受けにくく、外力や水分による劣化を抑制しやすい。他方、蛍光物質の含有分布を発光素子からモールド部材表面側に向かって分布濃度が高くなると外部環境からの水分などの影響を受けやすいが発光素子からの発熱、照射強度などの影響がより少なくすることができる。このような、蛍光物質の分布は、蛍光物質を含有する部材、形成温度、粘度や蛍光物質の形状、粒径、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光物質の分布濃度を、種々選択することができる。このような分布を分散性よく抑制する目的で蛍光物質の平均粒径が0.2 μmから0.7 μmであることが好ましい。また、粒度分布が0.2 < logシ

グマ < 0.45であることが好ましい。

【0029】本発明の蛍光物質は、特に発光素子と接する或いは近接して配置され放射照度として $(E_e) = 3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性有する発光装置とすることができる。

(aMgO・bLi₂O・Sb₂O₃:cMn 蛍光物質の生成法) aMgO・bLi₂O・Sb₂O₃:cMn 蛍光物質の生成方法例としては、MgCO₃、Li₂CO₃、Sb₂O₃、MnCO₃を原料としてそれぞれ5:3:1:0.001~0.05のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ坩堝などに詰める。坩堝を1250から1400℃の温度にて空気中約2時間焼成し、さらに酸素雰囲気中560℃で10時間以上焼成して焼成品を得た。焼成品をメタノール中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して本発明に用いられるMg₅Li₆Sb₂O₁₃:Mn 蛍光物質を形成させることができる。特に、高輝度に発光させるためには、 $2 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 4$, $0.001 \leq c \leq 0.05$ とすることが好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの発光波長である短波長側の可視光で励起されやすい。

(dMgO・eTiO₂:fMn 蛍光物質の生成法) dMgO・eTiO₂:fMn 蛍光物質の生成方法例としては、MgCO₃、TiO₂、MnCO₃を原料としてそれぞれ2:1:0.001~0.05のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ坩堝などに詰める。坩堝を1250から1400℃の温度にて空気中約2時間焼成し、さらに酸素雰囲気中560℃で10時間以上焼成して焼成品を得る。焼成品をメタノール中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して本発明に用いられるMg₂TiO₄:Mn 蛍光物質を形成させることができる。特に、高輝度に発光させるためには、 $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 2$, $0.001 \leq f \leq 0.05$ とすることが好ましい。この蛍光物質も本発明の発光素子からの発光波長である短波長側の可視光で励起されやすい。

(gMgO・hMgF₂・GeO₂:iMn 蛍光物質の生成法) gMgO・hMgF₂・GeO₂:iMn 蛍光物質の生成方法例としては、MgCO₃、GeO₂、MnCO₃を原料としてそれぞれ3.5:0.5:1:0.001~0.05のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ坩堝などに詰める。坩堝を1100から1250℃の温度にて大気中焼成し、さらに酸素雰囲気中560℃で10時間以上焼成して焼成品を得る。焼成品を水中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して本発明に用いられる3.5MgO・0.5MgF₂・GeO₂:Mn 蛍光物質を形成させることができる。この蛍光物質のピーク波長は、658nmである。特に、高輝度に発光させるためには、 $2.5 \leq g \leq 4$, $0.0 \leq h \leq 1$, 0.003

$\leq i \leq 0.05$ とすることが好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの短波長側の可視光及び紫外線域で励起されやすい。

(jCaO・kM1O・TiO₂:lPr 蛍光物質の生成法) jCaO・kM1O・TiO₂:lPr 蛍光物質の生成法としては、CaCO₃、TiO₂、Pr₆O₁₁、H₃BO₃をボールミル混合し1200から1400℃で2時間ほど大気中で焼成する。焼成品を粉砕洗浄して分離乾燥させ最後に篩を通して本発明に用いられるCaTiO₃:Pr 蛍光物質を形成させることができる。この蛍光物質のピーク波長は614nmである。なお、M1はZn、Mg、Sr、Baより選択される少なくとも1種であり何れの元素でも同様に発光させることができる。また、高輝度に発光させるためには、 $j+k+l=1$ 、 $0 < k \leq 0.4$ 、 $0.00001 \leq l \leq 0.2$ の範囲が好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの紫外線域で好適に励起され発光する。

(mM2O₃・(P1-nVn)2O5:oEu2O3 蛍光物質の生成法) mM2O₃・(P1-nVn)2O5:oEu2O3 蛍光物質の生成法としては、Y₂O₃、Eu₂O₃、(NH₄)₂HPO₄、V₂O₅をボールミル混合しアルミナ坩堝に詰めて1100から1400℃で2時間ほど大気中で焼成する。焼成品を水中でボールミルして粉砕、洗浄、分離、乾燥させ最後に篩を通して本発明に用いられるY(PV)O₄:Eu 蛍光物質を形成させることができる。この蛍光物質のピーク波長は620nmである。なお、M2はY、La、Sc、Lu、Gdより選択される少なくとも1種であり何れの元素でも同様に発光させることができる。また、高輝度に発光させるためには、 $0.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 < n \leq 1$ 、 $0.001 \leq o \leq 0.5$ の範囲が好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの紫外線域で好適に励起され発光する。

(M3O₂S:pEu 蛍光物質の生成法) M3O₂S:pEu 蛍光物質の生成法例としては、Y₂O₃とEu₂O₃を塩酸で溶解後、硝酸塩として共沈させる。この時のEu₂O₃量は0.1から20mol%が好ましい。この沈殿物を空気中で800から1000℃で焼成して酸化物とする。得られた酸化物に硫黄と炭酸ソーダ及びフラックスを混合しアルミナ坩堝に入れ1000℃から1200℃の温度により2から3時間焼成して焼成品を得る。焼成品を粉砕洗浄して分離乾燥させ最後に篩を通して本発明に用いられるY₂O₂S:Eu 蛍光物質を形成させることができる。この蛍光物質のピーク波長は627nmである。なお、M3はY、La、Ga、Sc、Luより選択される少なくとも1種であり何れの元素でも同様に発光させることができる。また、高輝度に発光させるためには、 $0.0005 \leq p \leq 0.1$ の範囲が好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの紫外線域で好適に励起され発光する。

(M4O:qEu 蛍光物質の生成法) M4O:qEu

蛍光物質の生成法例としては、Y₂O₃とEu₂O₃にフラックスとしてホウ素を添加し3時間乾式混合する。混合原料は1200℃から1600℃の空气中で約6時間焼成して焼成品を得る。焼成品を湿式にてミリングによる分散を行い、洗浄、分散、乾燥、乾式篩を通して本発明に用いられるY₂O₃:Eu 蛍光物質を形成させることができる。この蛍光物質のピーク波長は611nmである。なお、M4はY、La、Gaより選択される少なくとも1種であり何れの元素でも同様に発光させることができる。また、高輝度に発光させるためには、 $0.0005 \leq q \leq 0.1$ の範囲が好ましい。この蛍光物質は本発明の発光素子からの紫外線域で好適に励起され発光する。

(上述の蛍光物質と共に用いられるその他の蛍光物質) 本発明に用いられる蛍光物質は紫外線により効率よく発光するものの他、可視光の長波長側で効率よく発光可能なものを含む。そのため発光素子からの励起波長により励起され赤色系の発光成分が発光可能な窒化物系化合物半導体を利用した発光装置として利用することができる。本発明の蛍光物質の他に、耐光性など本発明と同等の特性を持ちつつ発光素子からの発光波長により励起され本発明と異なる他の波長が発光可能な蛍光物質を加えることもできる。複数の蛍光物質を含有させることにより発光装置からの光のRGB波長成分を増やすことや赤色の発光波長を含む種々の発光色を発光させることもできる。

【0030】比較的短波長側の可視光で効率よく発光可能な蛍光物質としては、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質などが挙げられる。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質は、本発明に用いられる蛍光物質と同等の耐光性を持ちつつ可視光の短波長である青色光を受けて黄色系の光を発光する。窒化物系化合物半導体からの青色と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質の黄色との混色により耐光性を有し高輝度且つ高演色性の白色発光が可能とすることができる。

【0031】セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質としては、種々の置換可能な物質が挙げられる。具体的には、(Re_{1-x}Sm_x)₃(Al_{1-y-z}In_yGa_z)₅O₁₂:Ce (但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq y+z \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。)の蛍光物質などとして挙げられる。

【0032】(Re_{1-x}Sm_x)₃(Al_{1-y-z}In_yGa_z)₅O₁₂:Ceは、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあるブロードな発光スペクトルとすることができる。

きる。しかも、組成のA Iの一部をGaで置換することで発光波長が短波長にシフトし、また組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長へシフトする。このように組成を変化することで発光色をある程度連続的に調節することも可能である。

【0033】また、窒化物系化合物半導体を用いたLEDチップと、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質(YAG)に希土類元素のサマリウム(Sm)を含有させた蛍光物質とを有することによりさらに光効率を向上させることができる。

【0034】このような蛍光物質は、Y、Gd、Ce、Sm、La、Al及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、La、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を硝酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350~1450°Cの温度範囲で2~5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0035】セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質は、イットリウムをガドリニウムで置換することにより発光波長が長波長側に移動するが置換量を多くすると輝度が急激に低下する。そのため本発明の蛍光物質をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光物質に加えて利用することにより、より赤みの強い発光成分を含んだ白色系等を高輝度で得ることができる。同様に、蛍光物質の混合比率を調節させることによりピンク色等を発光させることもできる。

【0036】また、窒化物系化合物半導体から放出される発光波長が紫外域である場合は、本発明の蛍光物質に紫外光を受けて青色や緑色が発光可能な蛍光物質を加えて白色など任意の発光色を得ることもできる。蛍光物質の混合量により所望の色とすることができるものである。具体的には、青色が発光可能な蛍光物質として $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_3(\text{PO}_4)_6\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ などが好適に挙げられる。緑色が発光可能な蛍光物質として $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ などが好適に挙げられる。白色が発光可能な蛍光物質として $\text{YVO}_4:\text{Dy}$ などが好適に挙げられる。

【0037】また、複数種の蛍光物質を利用する場合は、コーティング部及び/又はモールド部材などである

硝子などの透光性無機部材や樹脂などの透光性有機部材中に複数の蛍光物質を混合させて形成させてもよいし、各蛍光物質ごとの多層膜として形成させてもよい。さらに、透光性無機部材である硝子などの内壁及び/又は外壁に蛍光物質をバインダーと共に塗布する。塗布後バインダーを焼却するなどによりバインダーを飛ばした蛍光物質に発光素子からの励起波長を照射させ発光させることもできる。

【0038】このように他の蛍光物質を利用することで、発光装置から放出される光の演色性を任意に変化させることができる。また、RGB成分を含む発光が可能なためフルカラー表示装置や、カラーフィルターを介するフルカラー液晶表示装置のバックライト用などとしても利用できる。

(発光素子102、202、302、802) 本発明に用いられる発光素子とは、 $a\text{MgO}\cdot b\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$ ： $c\text{Mn}$ 、 $d\text{MgO}\cdot e\text{TiO}_2$ ： $f\text{Mn}$ 、 $g\text{MgO}\cdot h\text{MgF}_2\cdot\text{GeO}_2$ ： $i\text{Mn}$ 、 $j\text{CaO}\cdot k\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$ ： $l\text{Pr}$ 、 $m\text{M}_2\text{O}_3\cdot(\text{P}_{1-n}\text{V}_n)_2\text{O}_5$ ： $o\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_3\text{O}_2\text{S}$ ： $p\text{Eu}$ 、 M_4O ： $q\text{Eu}$ から選択される少なくとも一種の蛍光物質を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体が挙げられる。発光素子は、MOCVD法やHVPE法等により基板上に窒化物系化合物半導体を形成させてある。窒化物系化合物半導体としては、 $\text{In}_\alpha\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ (但し、 $0\leq\alpha$ 、 $0\leq\beta$ 、 $\alpha+\beta\leq 1$)を発光層として形成させてある。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やp-n接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

【0039】窒化物系化合物半導体を形成させる基板にはサファイアC面その他、R面、A面を主面とするサファイア、その他、スピネル(MgAl_2O_4)のような絶縁性の基板その他、SiC(6H、4H、3Cを含む)、Si、ZnO、GaAs、GaN結晶等の材料を用いることができる。結晶性の良い窒化物系化合物半導体を比較的簡単に形成させるためにはサファイア基板(C面)を用いることが好ましく、サファイア基板との格子不整合を是正するためにバッファ層を形成することが望ましい。バッファ層は、低温で形成させた窒化アルミニウムや窒化ガリウムなどで形成させることができる。また、バッファ層はその上に形成する窒化物系化合物半導体の結晶性を左右するため2層以上で形成させても良い。

【0040】この場合、サファイア基板上に低温成長バッファ層、その上に第2のバッファ層とすることができる。低温成長バッファ層の上に接して成長させる第2の

バッファ層はアンドープの窒化物系化合物半導体、特に好ましくはアンドープのGaNとすることが望ましい。アンドープGaNとするとその上に成長させるn型不純物をドーピングした窒化物系化合物半導体の結晶性をより良く成長させることができる。この第2のバッファ層の膜厚は100オングストローム以上、10 μ m以下、さらに好ましくは0.1 μ m以上、5 μ m以下の膜厚で成長させることが望ましい。

【0041】また、第2のバッファ層はクラッド層ではなく、GaN基板を作製するための下地層とする場合、Al混晶比の ν 値が0.5以下のAl ν Ga $1-\nu$ N ($0 \leq \nu \leq 0.5$)とすることが好ましい。Al混晶比の ν 値が0.5を超えると、結晶欠陥というよりもむしろ結晶自体にクラックが入りやすくなってしまふ。そのため、結晶成長自体が困難になる傾向にある。また膜厚は10 μ m以下に調整することがより好ましい。また、この第2のバッファ層にSi、Ge等のn型不純物をドーピングしても良い。

【0042】窒化物系化合物半導体を使用したpn接合を有する発光素子例としては、バッファ層上に、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、Znなどp型不純物を添加させた窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させた構成などとすることができる。

【0043】窒化ガリウム系半導体は、不純物をドーピングしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドーピングだけではp型化しにくいいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることでp型化させることが好ましい。

【0044】特に、約365nmから400nm以下の紫外域に発光させる場合は、n型窒化ガリウムと、p型窒化ガリウムとの間に、ダブルヘテロ構造とさせn型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満の窒化インジウム・ガリウム(In α Ga $1-\alpha$ N)であって、膜厚が100オングストローム以上1000オングストローム以下、Inの値 α は0より多く0.1以下とすることで高効率に発光することができる。なお、n型不純物とはSi、S、Ge、Seから選択される少なくとも一種である。膜厚として100オングストローム以上、1000オングストローム以下が好ましく、更に好ましくは、200

オングストローム以上、800オングストローム以下、最も好ましくは250オングストローム以上、700オングストローム以下である。

【0045】同様に、n型窒化ガリウムと、p型窒化ガリウムとの間に、ダブルヘテロ構造とさせn型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上の窒化インジウム・ガリウム(In δ Ga $1-\delta$ N)であって、膜厚が100オングストローム以上、Inの値 δ は0より多く0.1以下とすることで約365nmから400nm以下の紫外域において高効率に発光することができる。なお、n型不純物とはSi、S、Ge、Seから選択される少なくとも一種である。膜厚として100オングストローム以上が好ましく、更に好ましくは、200オングストローム以上である。

【0046】紫外域に高出力を有する発光素子としてGaNとすると、およそ365nmの発光を得ることができる。しかしながら、出力は非常に低くAlを含有させるとさらに出力が低下する傾向にある。これは、AlGaN、InAlNの結晶性によると推測される。AlGaN、InAlNなどを活性層にすると、バンドギャップエネルギーの関係からAl混晶比の高いクラッド層を形成する必要がある。Al混晶比の高いクラッド層は結晶性の良いものが得られにくい傾向にあるため、総合的にAlを含む窒化物系化合物半導体を活性層とすると発光素子の寿命が短くなる傾向にある。ところが、上述の紫外域を高出力に発光する発光素子は、GaN活性層に微量のInを含有させるだけで発光素子の出力が飛躍的に向上し、例えばInをわずかに含むGaNを活性層とすると、GaNよりも10倍以上出力が向上する。従って、In α Ga $1-\alpha$ N、In δ Ga $1-\delta$ Nの α 値、 δ 値とも0.1以下、好ましくは0.05以下、さらに好ましくは0.02以下、最も好ましくは0.01以下に調整する。なお、ここでInGaNとはAlを全く含まないのではなく拡散などにより生ずる不純物レベル(例えばInよりもAl含有量が少ない状態)のAlをも含むものである。

【0047】さらに、本発明に利用される発光素子は、In α Ga $1-\alpha$ N、In δ Ga $1-\delta$ Nを含有する活性層に接して、Al χ Ga $1-\chi$ N ($0 < \chi \leq 0.4$)である窒化物系化合物半導体を有しても良い。このAl χ Ga $1-\chi$ N層は活性層の2つの主面のうち、いずれか一方に接していれば良く、必ずしも両方に接している必要はない。このようなAl χ Ga $1-\chi$ Nの χ 値は $0 < \chi \leq 0.4$ の範囲が好ましく、 $0 < \chi \leq 0.2$ の範囲がより好ましく、 $0 < \chi \leq 0.1$ の範囲が最も好ましい。

【0048】0.4よりも大きいAl χ Ga $1-\chi$ N層中にクラックが入りやすい傾向にある。クラックが入るとその上に他の半導体を積層して素子構造を形成することが難しくなる傾向にある。Al χ Ga $1-\chi$ Nの膜厚は0.5 μ m以下、さらに好ましくは0.3 μ m以下、最も好

ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚で形成する。 $0.5\mu\text{m}$ を越えると Al 混晶比を少なくとも、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中にクラックが入りやすくなる傾向にあるからである。

【0049】 Al の混晶比が特定の範囲にある窒化物系化合物半導体層を活性層の両主面側に接して形成した場合、それらの窒化物系化合物半導体層の膜厚が互いに異なることが望ましい。 n 層側の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を薄くした方が出力が向上しやすい傾向にあった。なお n 層側、 p 層側の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の窒化物系化合物半導体は異なる Al 混晶比を有していても良い。

【0050】さらにまた、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 0.4$)である窒化物系化合物半導体よりも活性層から離れた位置に $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$ ($0 \leq s < 0.1$, $j > s$, $m > s$)若しくは $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$ ($0 < t \leq 0.4$)である窒化物系化合物半導体を有することもできる。この窒化物系半導体は GaN が好適に用いられる。なお、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の窒化物系化合物半導体層と同様に、 n 層内、 p 層内のいずれか一方に形成されていれば良く、必ずしも両方に形成されている必要はない。 $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$ 、若しくは $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$ の膜厚は特に限定するものではないが、 n 層側に形成する場合には $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下に調整する。一方、 p 層側に形成する場合には n 層側よりも薄く形成することが望ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の膜厚で形成する。なお、 $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$ 、若しくは $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$ は同一導電側の層に複数あっても良い。

【0051】また、 n 層側、または p 層側の少なくとも一方に、バンドギャップエネルギーの小さな GaN 層とバンドギャップエネルギーの大きな $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ ($0 < u \leq 1$)層とが積層された超格子構造よりなる窒化物系半導体層を有してもよい。 $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ は活性層に接して形成しても良いし、また活性層から離れた位置に形成しても良い。好ましくは活性層から離れた位置に形成して、キャリア閉じ込めとしてのクラッド層、若しくは電極を形成するためのコンタクト層として形成することが望ましい。この $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ は同じく同一導電側の層に複数あっても良い。

【0052】超格子構造とする場合、 GaN 層及び $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ 層の膜厚は 100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下、最も好ましくは 50 オングストローム以下に調整する。 100 オングストロームより厚いと、超格子層を構成する各半導体層が弾性歪み限界以上の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にある。また、膜厚の下限は特に限定せず 1 原子以上であればよい。 $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ を超格子の構成層とすると、膜厚の厚いものに比較して、 Al 混晶比の高いものでもクラックが入りにくい。これは $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ 層を弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させていることによる。さらに、 $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ と GaN とは同一温度で成長できるため、超格子としやすい。一方が、 InGaIn であると成長雰囲気も変えなければならず、 AlGaIn と InGaIn とで超格子を構成することは、 $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ と GaN とで超格子層を作る場合に比較して難しい。

【0053】 GaN 層及び $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ 層とを有する超格子層が光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層を形成する場合、活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい窒化物系化合物半導体を成長させる必要がある。バンドギャップエネルギーの大きい窒化物系化合物半導体層とは、即ち Al の混晶比の高い窒化物系化合物半導体である。 Al の混晶比の高い窒化物系化合物半導体を厚膜で成長させると、クラックが入りやすくなり結晶成長が非常に難しい。

【0054】しかしながら超格子層にすると、超格子層を構成する単一層を Al 混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、 Al の混晶比の高い層を結晶性良く成長できることにより、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高くなり、 LD では閾値電圧、 LED では V_f (順方向電圧)を低下させることができる。

【0055】更に、超格子層にはその超格子層の導電型を決定する不純物がドーピングされており、 $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{N}$ 層と GaN 層との n 型不純物濃度が異なる変調ドーピングとすることができる。例えば一方の層の n 型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物をドーピングしない状態 (アンドープ)として、もう一方を高濃度にドーピングすると、閾値電圧、 V_f 等を低下させることができる。これは不純物濃度の低い層を超格子層中に存在させることにより、その層の移動度が大きくなり、また不純物濃度が高濃度の層も同時に存在することにより、キャリア濃度が高いままで超格子層が形成できることによる。不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が大きい層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が大きく、移動度も大きい層が形成される。そのため閾値電圧、 V_f が低下すると推察される。

【0056】バンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体に高濃度に不純物をドーピングした場合、この変調ドーピングにより高不純物濃度層と、低不純物濃度層との間に二次元電子ガスができ、この二次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察される。例えば、 n 型不純物がドーピングされたバンドギャップの大きい窒化物系化合物半導体と、バンドギャップが小さいアンドープの窒化物系化合物半導体とを積層した超格子層では、 n 型不純物を添加した層と、アンドープの層とのヘテロ接合界面で、障壁層側が空乏化しバンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子 (二次元電子ガス)が蓄積する。

【0057】この二次元電子ガスがバンドギャップの小さい側にできるので、電子が走行するときに不純物によ

る散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり抵抗率が低下する。なおp側の変調ドーブも同様に二次元正孔ガスの影響によると推察される。またp層の場合、 AlGaIn は GaIn に比較して抵抗率が高い。そこで AlGaIn の方にp型不純物を多くドーブすることにより抵抗率が低下するために、超格子層の実質的な抵抗率が低下するので発光素子を作製した場合に、閾値が低下する傾向にあると推察される。また、抵抗率が下がることにより、電極とのオーミックが得やすくなる。また、膜中のシリーズ抵抗も小さくなり閾値電圧、 V_f の低い発光素子が得られる。

【0058】一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、以下のような作用があると推察される。例えば $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層と GaIn 層にp型不純物である Mg を同量でドーブした場合、 $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層では Mg のアクセプター準位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、 GaIn 層のアクセプター準位の深さは $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層に比べて浅く、 Mg の活性化率は高い。例えば Mg を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドーブすると GaIn では $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度が得られるのに対し、 $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ では $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度しか得られない。

【0059】そこで $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}/\text{GaIn}$ とで超格子層とし、高キャリア濃度が得られる GaIn 層の方に多く不純物をドーブする。これにより高キャリア濃度の超格子層が得られる。しかも超格子構造としているためトンネル効果でキャリアは不純物濃度の少ない $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層を移動する。そのため実質的にキャリアは $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層の作用は受けず、 $\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u\text{In}_u\text{N}$ 層はバンドギャップエネルギーの高いクラッド層として作用する。バンドギャップエネルギーの小さな方の窒化物系化合物半導体層に不純物を多くドーブしても、LD、LEDの閾値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明はp型層側に超格子を形成する例について説明したが、n層側に超格子を形成する場合においても、同様の効果がある。

【0060】バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体にn型不純物を多くドーブする場合、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体への好ましいドーブ量としては、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲である。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ よりも少ないと、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体との差が少なくなると、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にある。また $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ よりも多いと、発光素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体のn型不純物濃度はバンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体よりも

少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体側から拡散してくるn型不純物があると考えられる。そのため、n型不純物の量は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。n型不純物としてはSi、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、VIB族元素を選択することができる。より好ましくはSi、Ge、Sをn型不純物とすることができる。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体層にn型不純物を少なくドーブして、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体層にn型不純物を多くドーブする場合も同様である。

【0061】以上、超格子層に不純物を好ましく変調ドーブする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物系化合物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい窒化物系化合物半導体層との不純物濃度を等しくすることもできる。

【0062】上述の超格子層がp側層に形成されていると、超格子構造が発光素子に与える作用は、超格子にn側層の作用と同じであるが、さらにn層側に形成した場合に加えて次のような作用がある。即ち、p型窒化物系化合物半導体はn型窒化物系化合物半導体に比べて、通常抵抗率が2桁以上高い。そのため超格子層をp層側に形成することにより、 V_f の低下が顕著に現れる。

【0063】窒化物系化合物半導体はp型結晶が非常に得られにくい半導体であることが知られている。p型結晶を得るためp型不純物をドーブした窒化物系化合物半導体層をアニーリングして、水素を除去する技術が知られている。しかしp型が得られたといっても単にアニーリングしただけでは、その抵抗率は数 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上もある場合がある。そこで、p型層を超格子層とすることにより結晶性が良くなる。そのため抵抗率が1桁以上低下するため V_f の低下が現れやすい。

【0064】超格子層である上述の窒化物系化合物半導体層がp側層に形成されている場合、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体層とのp型不純物濃度が異なり、一方の層の不純物濃度を大きく、もう一方の層の不純物濃度を小さくする。超格子のn側層と同様に、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体層の方のp型不純物濃度を大きくして、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体層の方のp型不純物濃度を小さく、好ましくはアンドープとすると、閾値電圧、 V_f 等を低下させることができる。またその逆でも良い。つまりバンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体層のp型不純物濃度を小さくして、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体層のp型不純物濃度を大きくし

ても良い。理由は先に述べたとおりである。

【0065】超格子層とする場合、p型不純物の好ましいドーピング量としては $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲である。 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ よりも少ないと、他の窒化物系化合物半導体層との差が少なくなって、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にある。また、 $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ よりも多いと結晶性が悪くなる傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体のp型不純物濃度はバンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体よりも少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体側から拡散してくるp型不純物が考えられるため、p型不純物の量は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。p型不純物としてはMg、Zn、Ca、Be等の周期律表第IIA族、IIB族元素が好ましく、より好ましくはMg、Ca等である。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物系化合物半導体層にP型不純物を少なくドーピングして、バンドギャップエネルギーが小さい窒化物系化合物半導体層にp型不純物を多くドーピングする場合も同様である。

【0066】超格子を構成する窒化物系化合物半導体は、不純物が高濃度にドーピングされる層が厚さ方向に対し半導体層中心部近傍の不純物濃度が大きく、両端部近傍の不純物濃度が小さい（好ましくはアンドープ）とすることがより望ましい。具体的には、n型不純物としてSiをドーピングしたAlGaInと、アンドープのGaIn層とで超格子層を形成した場合、AlGaInはSiをドーピングしているのでドナーとして電子を伝導帯に出すが、電子はポテンシャルの低いGaInの伝導帯に落ちる。GaIn結晶中にはドナー不純物をドーピングしていないので、不純物によるキャリアの散乱を受けない。そのため電子は容易にGaIn結晶中を動くことができ、実質的な電子の移動度が高くなる。これは前述した二次元電子ガスの効果と類似しており、電子横方向の実質的な移動度が高くなり、抵抗率が小さくなる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きいAlGaInの中心領域にn型不純物を高濃度にドーピングすると効果はさらに大きくなる。即ちGaIn中を移動する電子によっては、AlGaIn中に含まれるn型不純物イオン（この場合Si）の散乱を多少とも受ける。しかしAlGaIn層の厚さ方向に対して両端部をアンドープとするとSiの散乱を受けにくくなるので、さらにアンドープGaIn層の移動度が向上するのである。作用は若干異なるが、p層側のバンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体とバンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体とで超格子を構成した場合も類似した効果があり、バンドギャップエネルギーの大きい窒化物系化合物半導体の中心領域

に、p型不純物を多くドーピングし、両端部を少なくするか、あるいはアンドープとすることが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体にn型不純物を多くドーピングした層を、前述した不純物濃度の構成とすることもできる。

【0067】絶縁性基板を用いた発光素子の場合は、絶縁性基板の一部を除去する、或いは半導体表面側からp型及びn型用の電極面をとるためにp型半導体及びn型半導体の露出面をエッチングなどによりそれぞれ形成させる。各半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などによりAu、Alやそれら合金を用いて所望の形状の各電極を形成させる。発光面側に設ける電極は、全被覆せずに発光領域を取り囲むようにパターンニングするか、或いは金属薄膜や金属酸化物などの透明電極を用いることができる。なお、p型GaInと好ましいオーミックが得られる電極材料としては、Ni、Pt、Pd、Ni/Au、Pt/Au、Pd/Au等が好適に挙げることができる。n型GaInと好ましいオーミックが得られる電極材料としてはAl、Ti、W、Cu、Zn、Sn、In等の金属若しくは合金等が好適に挙げることができる。このように形成された発光素子をそのまま利用することもできるし、個々に分割してLEDチップやLD素子の如き構成とし使用してもよい。

【0068】LEDチップやLD素子として利用する場合は、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライプライン（経線）を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるLEDチップなどの発光素子を形成させることができる。

【0069】本発明の発光装置において赤色系を含む発光色を発光させる場合は、発光素子の主発光波長は効率を考慮して365nm以上530nm以下が好ましく、365nm以上490nm以下が好ましい。赤色系のみを発光させる場合は、主として紫外域である365nm以上400nm未満がより好ましい。また、発光素子に用いられる樹脂部材の劣化、白色系など蛍光物質との補色関係等を考慮する場合は、可視域である400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。可視光を利用してLEDチップと蛍光物質との効率をそれぞれより向上させるためには、430nm以上475nm以下がさらに好ましい。本発明を白色系の発光装置として利用した場合における発光スペクトル例を図5に示す。450nm付近にピークを持つ発光がLEDチップからの発光であり、655

nm付近にピークを持つ発光がLEDチップによって励起された蛍光物質の発光である。

(導電性ワイヤー103、203、303) 電氣的接続部材である導電性ワイヤー103、203、303としては、発光素子であるLEDチップなどの発光素子102、202、302の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては $0.01 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤーの直径は、好ましくは、 $\Phi 10 \mu\text{m}$ 以上、 $\Phi 45 \mu\text{m}$ 以下である。このような導電性ワイヤーとして具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤーは、各LEDチップの電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどをワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

(マウント・リード105) マウント・リード105は、発光素子102を配置させるものであり、ダイボンディング機器などで積載するのに十分な大きさがあれば良い。また、発光素子を複数設置しマウント・リードを発光素子の共通電極として利用する場合においては、十分な電気伝導性とボンディングワイヤー等との接続性が求められる。さらに、マウント・リード上のカップ内に発光素子を配置すると共に蛍光物質を内部に充填させる場合は、近接して配置させた別の発光ダイオードからの光により疑似点灯することを防止することができる。

【0070】マウント・リードのカップを利用して発光素子からの紫外線光を反射させる場合、マウント・リードの表面材質として銀を用いることにより紫外線光を効率よく反射させることができる。

【0071】発光素子102とマウント・リード105のカップとの接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂や SiO_2 などが挙げられる。また、フリップチップ型であるフェースダウンLEDチップなどによりマウント・リードと接着させると共に電氣的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、ITOペースト、金属バンプ等を用いることができる。さらに、発光ダイオードの光利用効率を向上させるためにLEDチップが配置されるマウント・リードの表面を鏡面状とし、表面に反射機能を持たせても良い。この場合の表面粗さは、 0.1 S 以上 0.8 S 以下が好ましい。また、マウント・リードの具体的な電気抵抗としては $300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。また、マウント・リード上に複数の発光素子を積置する場合は、発光素子からの発熱量が多くなるため熱伝導度がよいことが求められる。具体的には、 $0.01 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}$ 以上が好ましく

より好ましくは $0.5 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/^\circ\text{C}$ 以上である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、メタライズパターン付きセラミック及び金、銀、をメッキしたアルミニウム、銅や鉄等が挙げられる。

(インナー・リード106、306) インナー・リード106、306としては、マウント・リード105上に配置された発光素子102、302と接続された導電性ワイヤー103との電氣的接続を図るものである。マウント・リード上に複数の発光素子を設けた場合は、各導電性ワイヤー同士が接触しないよう配置できる構成とする必要がある。具体的には、マウント・リードから離れるに従って、インナー・リードのワイヤーボンディングさせる端面の面積を大きくすることなどによってマウント・リードからより離れたインナー・リードと接続させる導電性ワイヤーの接触を防ぐことができる。導電性ワイヤーとの接続端面の粗さは、密着性を考慮して 1.6 S 以上 10 S 以下が好ましい。インナー・リードの先端部を種々の形状に形成させるためには、あらかじめリードフレームの形状を型枠で決めて打ち抜き形成させてもよく、或いは全てのインナー・リードを形成させた後にインナー・リード上部の一部を削ることによって形成させても良い。さらには、インナー・リードを打ち抜き形成後、端面方向から加圧することにより所望の端面の面積と端面高さを同時に形成させることもできる。

【0072】インナー・リードは、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が良いことが求められる。具体的な電気抵抗としては、 $300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀をメッキしたアルミニウム、鉄、銅等が挙げられる。

(コーティング部101、301) 本発明に用いられるコーティング部101、301とは、モールド部材104とは別にマウント・リードのカップなどに設けられるものであり発光素子の発光の少なくとも一部を変換する蛍光物質が好適に含有されるものである。コーティング部の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透光性樹脂や TiO_2 、 SiO_2 などの透光性無機部材が好適に用いられる。コーティング部にガラスなどの無機部材を用いた場合も発光素子の劣化を考慮して低温で形成できるものが好ましい。また、本発明の蛍光物質と共に着色顔料、着色染料や拡散剤を含有させても良い。着色顔料や着色染料を用いることによって色味を調節させることもできる。また、拡散剤を含有させることによってより指向角を増すこともできる。具体的な拡散剤としては、無機系であるチタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等や有機系であるグアナミン樹脂などが好適に用いられる。

【モード部材104】モード部材104は、発光装置の使用用途に応じて発光素子102、導電性ワイヤー103、蛍光物質が含有されたコーティング部101などを外部から保護するために設けることができる。モード部材は、一般には樹脂を用いて形成させることができるが、所望に応じて構成成分が発光素子102や導電性ワイヤー等に悪影響を引き起こさないガラスなどの透光性無機部材で形成させてもよい。また、コーティング部に蛍光物質を含有させることによって発光素子から放出される光の視野角を増やすことができるが、モード部材に拡散剤を含有させることによって発光素子102からの指向性を緩和させ視野角をさらに増やすことができる。可視光により励起され発光する蛍光物質の場合、励起波長は吸収されるため励起波長を除いた反射光が観測される。そのため蛍光物質は着色したように見える。具体的には、本発明の青色光により励起される蛍光物質では黄色に着色したように見える。モード部材に拡散剤を含有させることによって発光装置の発光観測面側から観測される蛍光物質のボディカラー色を目立ちにくくさせることができる。

【0073】また、非点灯時の色むらを防止しコントラストを向上させることもできる。さらに、外来光が直接照射されることが少なくなるため疑似点灯の観測を防止させる効果も奏する。コーティング部材と同様にモード部材中にも着色顔料や着色染料を含有させることもできる。

【0074】モード部材104を所望の形状にすることにより、発光素子102からの発光を集束させたり拡散させたりするレンズ効果を持たせることができる。従って、モード部材104は複数積層した構造でもよい。具体的には、凸レンズ形状、凹レンズ形状さらには、発光観測面側から見て楕円形状やそれらを複数組み合わせた物である。モード部材104の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透明樹脂や低融点ガラスなどが好適に用いられる。また、拡散剤としては、無機系であるチタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等や有機系のグアナミン樹脂などが好適に用いられる。さらに、所望に応じて拡散剤に加え、モード部材中にも蛍光物質や蛍光染料、蛍光顔料などを含有させることもできる。したがって、蛍光物質などはモード部材中に含有させてもそれ以外のコーティング部などに含有させて用いてもよい。また、コーティング部を蛍光物質が含有された樹脂、モード部材を硝子などとした異なる部材を用いて形成させても良い。この場合、生産性が良く水分などの影響がより少ない発光装置とすることができる。また、屈折率を考慮してモード部材とコーティング部とを同じ部材を用いて形成させても良い。

【0075】なお、図3の如きキャンタイプの発光ダイ

オードを形成させる場合は、低融点ガラスである透光性部材となるモード部材とAuやAgメッキさせたコパールで形成させたパッケージ内部にAr、N₂などでパージさせ気密密封することができる。

【高精細フルカラー発光装置】本発明を用いて図4の如く仮想画像形成装置などに利用可能な高密度フルカラー発光装置とさせることができる。B（青色系）、G（緑色系）或いは、GB（青色系及び緑色系）が発光可能な半導体ウエハー401にエッチングや絶縁層などを介して複数の分離された発光素子を形成させる。

【0076】発光素子の分離のためには発光素子もRGBに対応すべくそれぞれ、半導体ウエハー上にエッチング部や酸化物、窒化物などの高抵抗領域、更には、反対導電型を有する半導体領域などの分離部402を形成させることによって隣接する発光部間を電気的にも光学的にも分離させることができる。このよう分離部402は、半導体ウエハー形成後の半導体プロセスを追加させることによって簡単に形成させることができる。

【0077】具体的には、高抵抗領域や反対の導電型領域を環状形状など所望の形状に形成させることで領域内の電流の流れを制御し発光部を周囲から電気的に分離するものである。

【0078】基板上414に、バッファ層404、第1のコンタクト層405、第1のクラッド層406、活性領域407、第2のクラッド層408、及び第2のコンタクト層309が順次形成されている。半導体ウエハーに互いに分離した発光部を形成させるため第2のコンタクト層内に第2のコンタクト層と反対導電型を有するドーパントを注入した分離部402を形成してある。

【0079】この分離された複数の発光素子からの光と、発光素子によってそれぞれ励起される蛍光物質が含有されたコーティング部410、411を配置させることによってRGBが発光可能なフルカラー高精細発光装置を形成できるものである。

【0080】本発明に利用される単色系を発光させる半導体ウエハーは、基板上に、バッファ層、第1のコンタクト層、第1のクラッド層、第1の単一量子井戸或いは多重量子井戸構造などの活性層、第2のクラッド層、第2のコンタクト層を順に有し第1及び第2のコンタクト層にそれぞれ電極を設けた半導体ウエハーを利用することができる。半導体ウエハーの第1及び第2のコンタクト層にそれぞれ電極を形成し電力を供給することによって単色を発光させることができる。

【0081】また、青色系や緑色系の発光色をそれぞれ発光可能な半導体ウエハーとするためには、発光層を多層構成とすることができる。具体的には、電極を形成させる前の上述の単色系半導体ウエハー上にさらに絶縁層などを介して第3のコンタクト層、第3のクラッド層、単一量子井戸或いは多重量子井戸構造などの活性層であって第1とは異なる組成を有する第2の活性層、第4の

クラッド層、第4のコンタクト層を順に形成させる。半導体ウエハーは、スルーホールなどを介して第1、第2、第3及び第4のコンタクト層にそれぞれ電極を設けた半導体ウエハーを利用することによって多色発光可能な半導体ウエハーとすることができる。この場合、発光した光の吸収を考慮してより光の放出部に近い活性層のバンドギャップは、より遠い活性層のバンドギャップよりも狭くさせてある。

【0082】また、発光部が分離されたとしても発光部から放出される光は放射状に放出される。そのため1つの発光部から放出された光が他の発光部や他の蛍光物質の領域などに入射し、他の発光部があたかも発光しているように見える疑似点灯現象が生じる場合がある。このような隣接する発光部間に生ずる疑似点灯現象を防止或いは低減するために遮光部413を設けることがより好ましい。遮光部413は暗色系着色剤或いは酸化珪素などの反射部材が混入された樹脂などをスクリーン印刷法などを用いて半導体ウエハーの表面上などに各発光部の発光領域を包囲した所望形状とすることで遮光部413を形成することで構成させることができる。

【0083】また、蛍光物質は発光素子上に直接塗布などして配置させてもよいし、蛍光物質が含有された複数の個別領域が形成されたガラス、プラスチック、水晶等のような透光性部材を発光素子と近接して配置してもよい。更に、半導体が形成された透光性基板であるサファイヤ基板、スピネル基板等の上に複数の領域を個別に形成して利用させることもできる。

【0084】青色系が発光可能な半導体ウエハーを利用したフルカラー発光装置の場合、蛍光物質は1画素ごとに発光部からの光によって励起される緑色系の光を放出する蛍光物質と、別の発光部からの光によって励起される本発明に利用される赤色系の光を放出する蛍光物質とをそれぞれ選択することができる。発光素子102からそのまま放出される光は青色系光を放出するので、半導体ウエハーの青色系領域は青色系光がそのまま透過できるよう構成されている。蛍光物質によって色変換される緑色系及び／又は赤色系は、蛍光物質によって散乱されるため青色系光よりも視野角が広い。そのため、RGBの発光特性を揃え混色よく発光させるために青色系が発光される面上には拡散剤及び／又は着色剤を含有させたものを形成させてもよい。また、発光部を蛍光物質を利用する発光部よりもより幾分大きく作ることによって蛍光物質が配置される透光性基体の上表面から最終的に放出される光が、各領域においてほぼ均一に発光させることもできる。

【0085】さらにまた、疑似点灯防止やコントラスト向上などのために遮光部413は暗色系の染料及び／又は顔料を有することが望ましい。本発明の発光装置を利用した多色高精細発光装置は微細化が可能であると共に放熱性がよい。また、RGBの発光色とも温度による特

性ずれが極めて少ない多色発光装置とすることができる。

【0086】このような発光装置は、各発光部の直径を約20 μm 以下とすることができ、発光部の中心間の間隔も約45 μm 以下とすることができ、したがって、約10000個近くの発光部を含む発光装置を形成することもできる。発光装置は、駆動回路等が形成されたシリコン集積回路と電気的に接続させ一体とし駆動可能とさせてもよい。これにより比較的安価で高精細なLED表示装置や視認角度によって色むらの少ないLED表示装置とすることができる。

(表示装置) 本発明の発光装置を利用した白色系が発光可能な発光装置を用い高演色性のLED表示器とすることができる。即ち、RGBをそれぞれ発光する発光ダイオードの組み合わせだけによるLED表示器よりも、より高精細に白色系表示させることができる。各発光ダイオードを組み合わせさせて白色系などを混色表示させるためにはRGBの各発光ダイオードをそれぞれ同時に発光せざるを得ない。そのため赤色系、緑色系、青色系のそれぞれ単色表示した場合に比べて一画素あたりの表示が大きくなる。したがって、白色系の表示の場合においてはRGB単色表示と比較して高精細に表示させることができない。また、白色系の表示は各発光ダイオードを調節して表示させるため各半導体の温度特性などを考慮し種々調整しなければならない。さらに、混色による表示であるが故にLED表示器の視認する方向や角度によって、RGBの発光ダイオードが部分的に遮光され表示色が変わる場合もある。

【0087】本発明を利用した白色系発光可能な発光装置をRGBの発光ダイオードに加えて利用することにより、より高精細化が可能となる。また、白色系の発光が安定し色むらをなくすこともできる。さらに、RGBの各発光ダイオードともに発光させることにより輝度を向上させることもできる。具体的には、本発明に用いられる蛍光物質に加えてセリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質などを混合させた発光ダイオードを用いて白色発光可能な発光ダイオードを構成させることにより、発光ダイオードを複数近接して配置した場合においても他方の発光ダイオードからの光により蛍光物質が励起され疑似点灯されることを防止させることができる。また、LEDチップ自体の発光むらを蛍光物質により分散することができるためより均一な光を発光する発光ダイオードとすることができる。さらに、より赤み成分の強い任意の白色系が発光可能な発光装置とすることができる。

【0088】このような本発明の発光ダイオードを2以上配置したLED表示器と、LED表示器と電気的に接続させた駆動回路とを有することによりLED表示装置を構成できる。具体的には、白色系が発光可能な発光ダ

イオードを用いた表示装置の1つとして、RGBの各発光ダイオードに加えて白色系発光ダイオードを1絵素として利用し、標識やマトリクス状など任意の形状に配置させたLED表示器の概略構成を説明する。LED表示器は、駆動回路である点灯回路などと電氣的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なディスプレイ等とすることができる。駆動回路としては、入力される表示データを一時的に記憶させるRAM(Random Access Memory)と、RAMに記憶されるデータから各発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と、階調制御回路の出力信号でスイッチングされて、各発光ダイオードを点灯させるドライバーとを備える。階調制御回路は、RAMに記憶されるデータから発光ダイオードの点灯時間を演算してパルス信号を出力する。ここで、白色系の表示を行う場合は、RGB各発光ダイオードのパルス信号を短くする、パルス高を低くする或いは全く点灯させない。他方、それを補償するように白色系発光ダイオードにパルス信号を出力する。これにより、LED表示器の白色成分を表示する。

【0089】したがって、白色系発光ダイオードを所望の輝度で点灯させるためのパルス信号を演算する階調制御回路としてCPUを別途備えることが好ましい。階調制御回路から出力されるパルス信号は、白色系発光ダイオードのドライバーに入力されてドライバをスイッチングさせる。ドライバーがオンになると白色系発光ダイオードが点灯され、オフになると消灯される。

【0090】また、本発明の発光ダイオードを用いた別のLED表示器を示す。本発明を利用した白色系が発光可能な発光ダイオードのみを用いた白黒用のLED表示装置とすることもできる。具体的には、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体及び本発明に利用される $a\text{MgO} \cdot b\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 : c\text{Mn}$ 、 $d\text{MgO} \cdot e\text{TiO}_2 : f\text{Mn}$ 、 $g\text{MgO} \cdot h\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : i\text{Mn}$ から選択される少なくとも一種を混合しコーティング部材に含有させたものと、青色系が発光可能な発光素子とを利用した発光ダイオードとする。

【0091】白黒用のLED表示器は、本発明の発光ダイオード701のみをマトリクス状などに配置し構成することができる。RGBのそれぞれの駆動回路の代わりに白色発光可能な本発明の発光ダイオード用駆動回路のみとしてLED表示器を構成させることができる。LED表示器は、駆動回路である点灯回路などと電氣的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なディスプレイ等とすることができる。駆動回路としては、入力される表示データを一時的に記憶させるRAM(Random Access Memory)と、RAMに記憶されるデータから発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算

する階調制御回路と、階調制御回路の出力信号でスイッチングされて、発光ダイオードを点灯させるドライバーとを備える。階調制御回路は、RAMに記憶されるデータから発光ダイオードの点灯時間を演算してパルス信号を出力する。

【0092】したがって、白黒用のLED表示器はRGBのフルカラー表示器と異なり当然回路構成を簡略化できると共に高精細化できる。そのため、安価にRGBの発光ダイオードの特性に伴う色むらなどのないディスプレイとすることができるものである。また、従来の赤色、緑色のみを用いたLED表示器に比べ人間の目に対する刺激が少なく長時間の使用に適している。

(面状発光装置) 本発明の発光装置を用いて図8の如く面状発光装置を構成することができる。

【0093】図8には発光素子と、発光素子と光学的に接合された導光板と、導光板の少なくとも一方の主面状に設けられた色変換部と、を有する面状発光装置であって、発光素子の少なくとも発光部が窒化ガリウム系化合物半導体であると共に、色変換部が本発明に利用される少なくとも一種の蛍光物質を含有する透光性部材である。このような面状発光装置の場合、蛍光物質をコーティング部808や導光板上の散乱シート806に含有させる。或いはバインダー樹脂と共に散乱シート806に塗布などさせシート状801に形成しモールド部材を省略しても良い。具体的には、絶縁層及び導電性パターンが形成されたコの字形の金属基板803内にLEDチップ802を固定する。LEDチップと導電性パターンとの電氣的導通を取った後、蛍光物質をエポキシ樹脂と混合攪拌しLEDチップ802が積載された基板803上に充填させ蛍光物質が含有されたコーティング部808を有する発光ダイオードを形成させる。こうして形成された発光ダイオードは、アクリル性導光板804の端面にエポキシ樹脂などで固定される。導光板804の一方の主面上には、色むら防止のため白色散乱剤が含有されたフィルム状の反射層807を配置させてある。同様に、導光板の裏面側全面や発光ダイオードが配置されていない端面上にも反射部材805を設け発光光率を向上させてある。これにより、LCDのバックライトとして十分な明るさを得られる面状発光光源とすることができる。特に、発光素子からの光に加えて外来光も照射される使用環境下においても色むらや輝度低下などが極めて少ない面状発光装置とすることができる。

【0094】さらに、本発明に用いられる蛍光物質に加えてセリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質などを混合させたコーティング部を用いて白色発光可能な面状発光装置を構成させる。この面状発光装置をもちてフルカラー液晶表示装置として利用する場合は、導光板804の主面上に不図の透光性導電性パターンが形成された硝子基板間に液晶が注入された液晶装置を介して配された偏光板を設けることにより構成

させることができる。以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0095】

【実施例】（参考例1）本発明の発光装置として、マウント・リードのカップ内に配置させたLEDチップと、LEDチップと導電性ワイヤーを用いて電氣的に接続させたインナー・リードと、カップ内に充填させたコーティング部材と、コーティング部材、LEDチップ、導電性ワイヤー及びマウント・リードとインナー・リードの少なくとも一部を被覆するモールド部材と、を有する発光ダイオードを形成させた。

【0096】LEDチップの発光層が少なくとも窒化ガリウム系化合物半導体として活性層が $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ であり、主発光ピークが450nmのLEDチップを用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによって形成させてある。n型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層、クラッド層と、p型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるクラッド層、コンタクト層との間に InGaN の活性層を形成しpn接合を形成させた。（なお、サファイヤ基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）エッチングによりpn各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させた。

【0097】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにLEDチップをエポキシ樹脂でダイボンディングした。LEDチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ金線でワイヤーボンディングし電氣的導通を取った。

【0098】一方、蛍光物質は、 MgCO_3 、 Li_2CO_3 、 Sb_2O_3 、 MnCO_3 を原料としてそれぞれ5:3:1:0.001~0.05のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ坩堝などに詰める。坩堝を1300℃の温度にて空気中約2時間焼成し、さらに酸素雰囲気中560℃で10時間焼成して焼成品を得た。焼成品をメタノール中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して $\text{Mg}_5\text{Li}_6\text{Sb}_2\text{O}_{13}:\text{Mn}$ 蛍光体を形成させた。

【0099】形成された $\text{Mg}_5\text{Li}_6\text{Sb}_2\text{O}_{13}:\text{Mn}$ 蛍光物質50重量部、エポキシ樹脂100重量部をよく混

合してスリラーとさせた。このスリラーをLEDチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に注入させた。注入後、蛍光物質が含有された樹脂を130℃1時間で硬化させた。こうしてLEDチップ上に厚さ約130μmの本発明の蛍光物質を含有する透光性部材としてコーティング部が形成された。なお、コーティング部には、LEDチップに向かって蛍光物質が徐々に多くしてある。その後、さらにLEDチップや蛍光物質を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中に蛍光物質のコーティング部が形成されたリードフレームを挿入し透光性エポキシ樹脂を注入後、150℃5時間にて硬化させた。こうして形成された発光ダイオードは、発光観測正面から視認すると蛍光物質のボディカラーにより中央部が黄色っぽく着色していた。

【0100】こうして得られたマゼンタ色系が発光可能な発光ダイオードの色度点を測定すると色度点（ $x=0.251$ 、 $y=0.088$ ）であった。また、発光光率は、 7.4lm/w であった。さらに耐侯試験として温度25℃6.0mA通電、温度25℃2.0mA通電、温度60℃90%RH下で2.0mA通電の各試験においても500時間経過後においても蛍光物質に起因する変化は観測されなかった。

（比較例1）蛍光物質を $5\text{MgO} \cdot 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ からペリレン系誘導体の赤色蛍光染料とした以外は、参考例1と同様にして発光ダイオードの形成及び耐侯試験を行った。形成された発光ダイオードは通電直後、参考例1と同様マゼンタ色系の発光が確信された。また、耐侯試験においては、いずれも24時間以内で色調が変化し出力がゼロになるものもあった。劣化原因を解析した結果、蛍光物質が変質していた。

（実施例1） $5\text{MgO} \cdot 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5:\text{Mn}$ 蛍光物質を50重量部から20重量部とし、本発明の蛍光物質に（ $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}$ ） $3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質を80重量部加え混合攪拌させた以外は参考例1と同様にして発光ダイオードを100個形成した。

【0101】なお、（ $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}$ ） $3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を硫酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させてある。

【0102】こうして得られた白色系が発光可能な発光ダイオードの色度点、色温度、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点（ $x=0.296$ 、 $y=0.183$ ）、色温度7090K、 R_a （演色性指数）=88。

5を示した。また、発光光率は、 9.7 lm/W であった。さらに寿命試験においては、形成させた発光ダイオード100個平均で行った。 $5\text{MgO} \cdot 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 : \text{Mn}$ 蛍光物質を加えない以外参考例1と同様にして形成させた発光ダイオードの色温度及び演色性がそれぞれ色度点 ($x=0.302, y=0.280$)、色温度8080K、 R_a (演色性指数)=87.5であり、実施例1の発光ダイオードの方がより電球色に近くなっていることが分かる。寿命試験前の光度を100%とし500時間経過後における平均光度を調べた。寿命試験後も98.4%であり特性に差がないことが確認できた。

(実施例2) 本発明の発光ダイオードを図7の如くLED表示器の1種であるディスプレイに利用した。拡散剤であるグアナミン樹脂をエポキシ樹脂中に約0.1重量%含有させたモールド部材を用いた以外は実施例1と同様にして発光ダイオードを形成させた。発光ダイオードを銅パターンを形成させた硝子エポキシ樹脂基板上に、 16×16 のマトリックス状に配置させた。基板と発光ダイオードとは自動ハンダ実装装置を用いてハンダ付けを行った。次にフェノール樹脂によって形成された筐体704内部に配置し固定させた。遮光部材705は、筐体と一体形成させてある。発光ダイオードの先端部を除いて筐体、発光ダイオード、基板及び遮光部材の一部をピグメントにより黒色に着色したシリコンゴム706によって充填させた。その後、常温、7.2時間でシリコンゴムを硬化させLED表示器を形成させた。このLED表示器と、入力される表示データを一時的に記憶させるRAM (Random Access Memory) 及びRAMに記憶されるデータから発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と階調制御回路の出力信号でスイッチングされて発光ダイオードを点灯させるドライバとを備えたCPUの駆動手段と、を電気的に接続させてLED表示装置を構成した。LED表示器を駆動させ白黒LED表示装置として駆動できることを確認した。

(実施例3) 発光素子として活性層が $\text{In}_0.4\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 半導体であり、主発光ピークが460nmのLEDチップを用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG (トリメチルガリウム) ガス、TMI (トリメチルインジウム) ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによって形成させてある。n型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、p型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるクラッド層、コンタクト層との間に $\text{In}_0.4\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ の活性層を形成しpn接合を形成させた。(なお、サファイヤ基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせ

てある。また、活性層は、量子効果を持たせるため厚さ約3nmとしてある。さらに、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)

エッチングによりpn各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウェハースをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させた。

【0103】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにLEDチップをエポキシ樹脂でダイボンディングした。LEDチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ金線でワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【0104】一方、蛍光物質は、 MgCO_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 を原料としてそれぞれ2:1:0.001~0:0.5のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ増埧などに詰め、増埧を1350℃の温度にて空气中約2時間焼成し、さらに酸素雰囲気中560℃で10時間焼成して焼成品を得た。焼成品をメタノール中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して本発明に用いられる $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}$ 蛍光体を形成させた。

【0105】また、 $(\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質として、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して増埧に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させてある。

【0106】形成された $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}$ 蛍光物質25重量部、 $(\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質60重量部、エポキシ樹脂100重量部をよく混合してスリラーとさせた。このスリラーをLEDチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に注入させた。注入後、蛍光物質が含有された樹脂を130℃1時間で硬化させた。こうしてLEDチップ上に厚さ約120μmの蛍光物質が含有されたコーティング部が形成された。なお、コーティング部には、LEDチップに向かって蛍光物質が徐々に多くしてある。その後、さらにLEDチップや蛍光物質を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中に蛍光物質のコーティング部が形成されたリードフレームを挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間にて硬化させた。こうして形成された発光ダイオードは、発光観測正面から視認すると蛍光物質のボディーカラーにより中央部が黄色っぽく着色していた。

【0107】こうして得られた発光可能な発光ダイオードは、実施例1と同様白色系が発光可能な発光ダイオードとして使用できることが確認できた。

(実施例4) 蛍光体物質を $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ から $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ とした以外は実施例3と同様にして発光ダイオードを形成させた。実施例3と同様赤色系が発光可能な発光ダイオードとして使用できることが確認できた。

(参考例2) 発光素子として活性層が $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ であり、主発光ピークが 368nm のLEDチップを用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG(トリメチルガリウム)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによって形成させてある。サファイヤ基板上に低温で形成させた窒化ガリウム半導体であるバッファ層と、 n 導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層、 n 型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層と、 p 型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、 p 型導電性を有するコンタクト層との間に InGaIn の活性層を形成し pn 接合を形成させた。(なお、 p 型コンタクト層は、活性層側に不純物である Mg の拡散がなされないように p 型クラッド層上の低不純物濃度の窒化ガリウム層と、電極と接触する高不純物濃度の窒化ガリウム層とを設けてある。また、活性層を 400 オングストロームの膜厚で成長させる。 P 型導電性を有する半導体は、成膜後 400°C 以上でアニールさせてある。)エッチングにより pn 各半導体表面を露出させた後、スパッタリング法により各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させた。

【0108】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにLEDチップをエポキシ樹脂でダイボンディングした。LEDチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ金線でワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【0109】一方、蛍光物質は、 MgCO_3 、 GeO_2 、 MnCO_3 を原料としてそれぞれ $3.5:0.5:1:0.001\sim 0.05$ のモル比で使用する。それぞれの酸化物をボールミルなどを用いて十分混合しアルミナ坩堝などに詰める。坩堝を 1200°C の温度にて空气中約2時間焼成し、さらに酸素雰囲気中 560°C で10時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して本発明に用いられる $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 蛍光体

を形成させた。

【0110】 $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 蛍光物質50重量部をマウント・リード上のカップ内に入れた。ゾルゲル法を用いて蛍光物質を TiO_2 層に閉じこめた。こうしてLEDチップ上に蛍光物質が含有されたコーティング部が形成された。その後、さらにLEDチップや蛍光物質を外部的力、水分及び塵芥などから保護する目的で各リードと絶縁を採りつつガラスレンズを金属枠ではめ込みN2でパージしたキャンタイプの発光ダイオードを形成させた。

【0111】こうして得られた発光ダイオードは赤色系が発光可能であった。さらに耐侯試験として温度 25°C 60mA通電、温度 25°C 20mA通電、温度 60°C 90%RH下で20mA通電の各試験においても500時間経過後においても蛍光物質に起因する変化は観測されなかった。

(参考例3) 蛍光体物質を $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ から $\text{Y}(\text{PV})\text{O}_4:\text{Eu}$ とした以外は参考例2と同様にして発光ダイオードを形成させた。参考例2と同様赤色系が発光可能な発光ダイオードとして使用できることが確認できた。

(参考例4) 蛍光体物質を $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ から $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ とした以外は参考例2と同様にして発光ダイオードを形成させた。参考例2と同様赤色系が発光可能な発光ダイオードとして使用できることが確認できた。

(参考例5) 発光素子を以下の工程により形成させた。サファイヤ基板(C面)を、反応容器内において水素雰囲気中、 1050°C で表面のクリーニングを行う。続いて、水素雰囲気中、 510°C で、アンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用い、サファイヤ基板上に GaN よりなる低温成長バッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。低温バッファ層成長後、 1050°C で、TMG及びアンモニアを用い、アンドープ GaN 層よりなる第2のバッファ層を $1\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0112】 1050°C で原料ガスとしてTMG、アンモニア及びシラン(SiH_4)を用い、 Si を $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドーパした n 型 GaN よりなる n 側コンタクト層を $2\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0113】 1050°C でTMG、TMA(トリメチルアルミニウム)アンモニア及びシランを用い、 n 側クラッド層をアンドープの GaN 層、50オングストロームと、 Si を $1\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドーパした $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚300オングストロームの超格子構造として成長させる。

【0114】窒素雰囲気中、 700°C でTMI、TMG、アンモニアを用い、 n 型不純物濃度が $5\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満となるノンドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりな

る活性層を400オングストロームの膜厚で成長させる。

【0115】水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、p側クラッド層をアンドープのGa_{0.1}N層50オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚600オングストロームの超格子構造として成長させる。

【0116】続いて、TMG、アンモニア、 Cp_2Mg で、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.1}Nよりなるp側コンタクト層を0.12μmの膜厚で成長させる。

【0117】成長終了後、窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE（反応性イオンエッチング）装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、n側コンタクト層の表面を露出させる。

【0118】エッチング後、最上層にあるp側コンタクト層のほぼ全面に膜厚200オングストロームのNiとAuを含む透光性のp電極と、そのp電極の上にボンディング用のAuよりなるpパッド電極を0.2μmの膜厚で形成する。一方エッチングにより露出させたn型コンタクト層の表面にはWとAlを含むn電極を形成する。最後にp電極の表面を保護するためにSiO₂よりなる絶縁膜を形成した後、ウェーハをスクライブにより分離して350μm角の発光素子とする。順方向電圧20mAにおいて、およそ378nmの発光を示し、V_fは3.3V、出力は5mWを示した。

【0119】他方、蛍光物質として、Y₂O₂S:Eu蛍光物質を形成させた。形成条件として、Y₂O₃とEu₂O₃を塩酸で溶解後、硝酸塩として共沈させる。この時のEu₂O₃量は10mol%としてある。この沈殿物を空気中で900℃で焼成して酸化物とする。得られた酸化物に硫黄と炭酸ソーダ及びフラックスを混合しアルミナ坩堝に入れ1100℃の温度により2時間焼成して焼成品を得る。焼成品を粉碎洗浄して分離乾燥させ最後に篩いを通して本発明に用いられるY₂O₂S:Eu蛍光物質を形成させた。この蛍光物質のピーク波長は627nmであった。

【0120】上述の発光素子とY₂O₂S:Eu蛍光物質とした以外は参考例2の発光装置として同様にして発光装置を形成させた。この発光装置は極めて輝度の高い赤色を発光することができた。

（参考例6）参考例5において活性層をSiを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープ、膜厚が500オングストロームであるIn_{0.05}Ga_{0.95}N層とした他は参考例5と同様にして発光装置を作製したところ、参考例5と同様の発光特性を示した。

（参考例7）参考例5において、発光素子をn側クラッド層をアンドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームと、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.1}N層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚300オングストロームの超格子構造とし、さらにp側クラッド層をアンドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.1}N層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚600オングストロームの超格子構造とする。

【0121】他方、蛍光物質としてY₂O₃:Eu蛍光物質を用いた。形成としては、Y₂O₃とEu₂O₃にフラックスとしてホウ素を添加し3時間乾式混合する。混合原料は1400℃の空气中で約6時間焼成して焼成品を得る。焼成品を湿式にてミリングによる分散を行い、洗浄、分散、乾燥、乾式篩いを通して本発明に用いられるY₂O₃:Eu蛍光物質を形成させた。この蛍光物質のピーク波長は611nmであった。上述の発光素子とY₂O₃:Eu蛍光物質とした以外は参考例5の発光装置として同様にして発光装置を形成させた。この発光装置も極めて輝度の高い赤色を発光することができた。

（参考例8）発光素子として活性層がIn_{0.05}Ga_{0.95}Nであり、主発光ピークが368nmのLD素子を用いた。

【0122】サファイア基板の上に、Ga_{0.1}Nよりなる低温成長バッファ層、アンドープGa_{0.1}N層よりなる第2のバッファ層、第2のバッファ層の表面にストライプ幅20μm、ストライプ間隔（窓部）5μmのSiO₂よりなる保護膜を0.1μmの膜厚で、ストライプがGa_{0.1}Nの（11-00）方向に平行になるように形成する。保護膜形成後、アンドープGa_{0.1}NよりなるGa_{0.1}N層を10μmの膜厚で成長させ表面がGa_{0.1}NとなるGa_{0.1}N基板を形成させる。Ga_{0.1}N基板上にSiを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上ドープしたn型Ga_{0.1}Nよりなるn側コンタクト層、Siを $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたIn_{0.1}Ga_{0.9}Nよりなるクラック防止層、次にSiを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなる層を40オングストロームと、アンドープのGa_{0.1}N層を40オングストロームの膜厚で成長させ、これらの層を交互に、それぞれ100層ずつ積層した、総膜厚0.8μmの超格子よりなるn側クラッド層を成長させる。

【0123】アンドープAl_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなるn側光ガイド層、アンドープIn_{0.01}Ga_{0.99}Nよりなる活性層、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nであるp側キャップ層、Al_{0.01}Ga_{0.99}Nであるp側光ガイド層を形成させる。

【0124】次に、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N層、アンドープGa_{0.1}Nを40オングストロームとを交互に積層成長した総膜厚0.8μmの超格子構造よりなるp側クラッド層を形成させる。

【0125】最後に、p側クラッド層の上に、Mgを1

$\times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga_{0.9}Nよりなるp側コンタクト層を形成させる。

【0126】以上のようにして窒化物系化合物半導体を成長させたウェーハをアニーリングを行いp型不純物をドープした層をさらに低抵抗化させた後、最上層のp側コンタクト層と、p側クラッド層とをエッチングして、活性層よりも上部にある層をストライプ状のリッジ形状とする。

【0127】次に、n側コンタクト層の表面を露出させ、TiとAlよりなるn電極をストライプ状に形成する。一方p側コンタクト層のリッジ最表面にはNiとAuよりなるp電極をストライプ状に形成する。

【0128】p電極と、n電極との間に露出した窒化物系化合物半導体の表面にSi₃O₂よりなる絶縁膜を形成し、絶縁膜を介してp電極と電氣的に接続したpパッド電極を形成する。

【0129】以上のようにして、n電極とp電極とを形成したウェーハを研磨装置に移送し、窒化物系化合物半導体を形成していない側のサファイア基板をラッピングし、サファイア基板の厚さを70 μm とする。ラッピング後、さらに細かい研磨剤で1 μm ポリシングして基板表面を鏡面状とし、Au/Snで全面をメタライズする。

【0130】その後、Au/Sn側をスクライブして、ストライプ状の電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面に共振器を作製する。共振器面にSi₃O₂とTiO₂よりなる誘電体多層膜を形成し、最後にp電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとする。次にチップをフェースアップ（基板とヒートシンクとが対向した状態）でヒートシンクに設置した。形成されたLDは、室温において、閾値電流密度2.0kA/cm²、閾値電圧4.0Vで、発振波長368nmの連続発振が確認された。

【0131】このような発光素子からの紫外レーザーをスクリーン上にバインダーと共に塗布させたY₂O₂S:Eu蛍光物質に照射できるよう光学的に接続させた。スクリーン上には紫外線を発光する発光素子からの光を更にレンズで集光させて投影させてある。集光された紫外光を偏向ミラーにより走査させスクリーニングすることで所望の画像を得ることができる。この場合においても蛍光物質が劣化することがなく高輝度に発光できる。

【0132】

【発明の効果】本発明は可視光域における長波長側の発光成分を含む発光ダイオードとすることもできる。さらに、信頼性や省電力化、小型化さらには色温度の可変性など車載や航空産業、一般電気機器に表示の他に照明として新たな用途を開くことができる。また、白色は人間の目で長時間視認する場合には刺激が少なく目に優しい発光ダイオードとすることができる。

【0133】高出力の窒化物系化合物半導体の発光素子

と、aMgO・bLi₂O・Sb₂O₃:cMn、dMgO・eTiO₂:fMn、gMgO・hMgF₂・GeO₂:iMnから選択される少なくとも一種の蛍光物質とを利用した発光ダイオードとすることにより窒化ガリウム系化合物半導体から放出された比較的高エネルギー光を効率よく蛍光物質によって変換させつつ、高輝度且つ長時間の使用によっても色むら、輝度の低下が極めて少ない高発光効率の発光装置とすることができる。また、蛍光物質が短波長の励起波長により励起されより長波長を発光する。そのため、発光素子からの発光量に比例して発光ダイオードから蛍光物質の光が放出されることとなる。

【0134】特に、本発明の構成とすることにより高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光光率の低下が極めて少ない赤色成分を有する発光が可能な種々の発光ダイオードとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の発光装置である発光ダイオードの模式的断面図である。

【図2】 図2は、本発明の他の発光装置の模式的断面図である。

【図3】 図3は、本発明の別の発光装置の模式的断面図である。

【図4】 図4は、本発明のさらに別の発光装置の模式的断面図である。

【図5】 図5は、本発明の発光装置である実施例1の発光スペクトルの一例を示した図である。

【図6】 図6(A)は、本発明の実施例1に使用される蛍光物質の励起スペクトル例を示し、図6(B)は、本発明の実施例1に使用される蛍光物質の発光スペクトル例を示した図である。

【図7】 図7は、本発明の発光装置を用いたLED表示装置の模式図である。

【図8】 図8は、本発明の発光装置を用いた面状発光装置の模式的断面図である。

【図9】 図9は、AがGaAsPを発光層とする赤色が発光可能な発光素子の温度変化に対する相対輝度を示し、BがInGa_{0.5}Nを発光層とする緑色が発光可能な発光素子の温度変化に対する相対輝度を示し、CがInGa_{0.5}Nを発光層とする青色が発光可能な発光素子の温度変化に対する相対輝度を示す。

【符号の説明】

101、301、808・・・蛍光物質が含有されたコーティング部

102、202、302、802・・・発光素子

103、203、303・・・導電性ワイヤー

104・・・モールド部材

105、305・・・マウント・リード

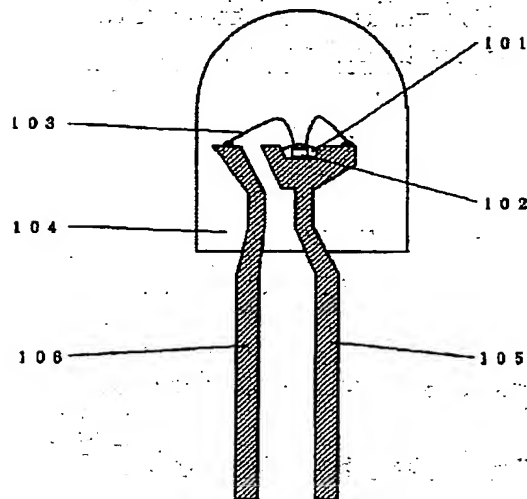
106、306・・・インナー・リード

201・・・蛍光物質が含有されたモールド部材

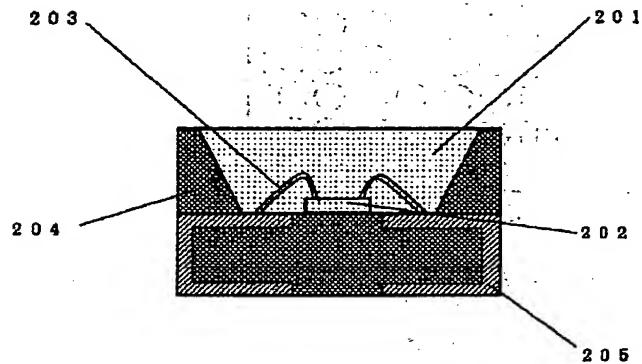
- 204・・・筐体
- 205・・・筐体に設けられた電極
- 304・・・透光性無機部材となる低融点ガラス
- 307・・・パッケージ
- 308・・・絶縁封止剤としての低融点ガラス
- 401・・・半導体ウエハー
- 402・・・反対導電型領域
- 403・・・電極
- 404・・・バッファ層
- 405・・・第1のコンタクト層
- 406・・・第1のクラッド層
- 407・・・活性層
- 408・・・第2のクラッド層
- 409・・・第2のコンタクト層
- 410・・・本発明に用いられる蛍光物質が含有された

- コーティング部
- 411・・・他の蛍光物質が含有されたコーティング部
- 413・・・遮光部
- 414・・・サファイヤ基板
- 421・・・絶縁層
- 422・・・透明電極
- 701・・・発光ダイオード
- 704・・・筐体
- 705・・・遮光部材
- 706・・・充填材
- 803・・・金属製基板
- 804・・・導光板
- 805・・・反射部材
- 806・・・散乱シート
- 807・・・反射層

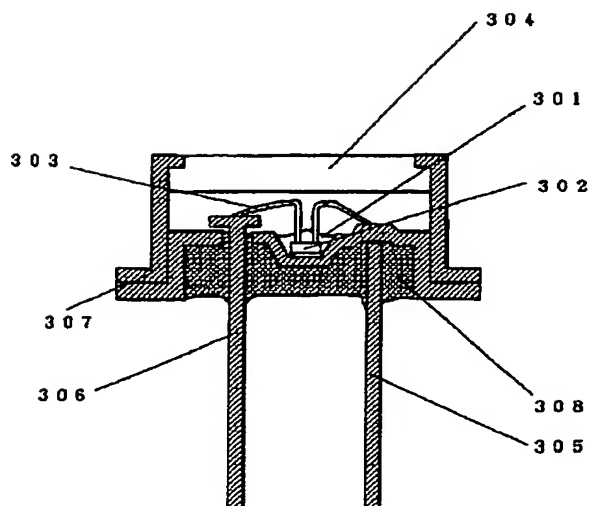
【図1】



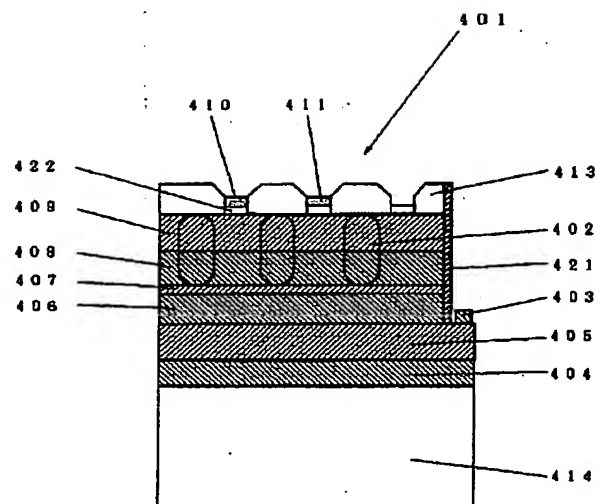
【図2】



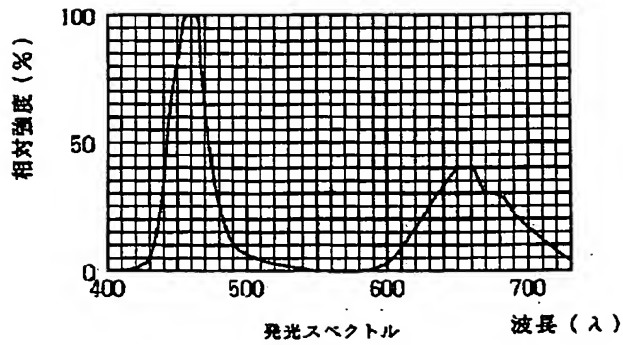
【図3】



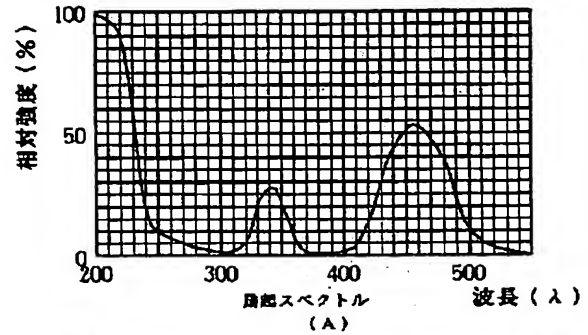
【図4】



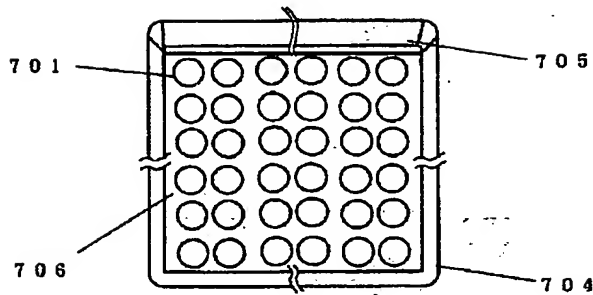
【図5】



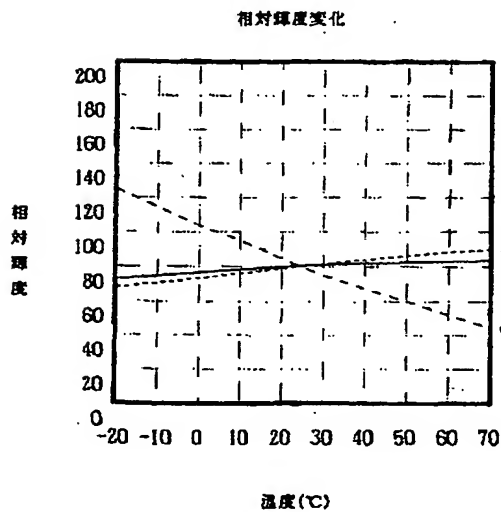
【図6】



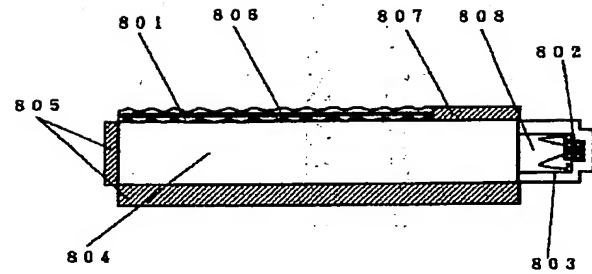
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09K 11/67

11/74

11/80

識別記号

CPF

CPB

CPM

FI

C09K 11/67

11/74

11/80

テマコード (参考)

CPF

CPB

CPM

C Q F

C Q F

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA05 XA03 XA07 XA08
XA09 XA12 XA13 XA22 XA31
XA32 XA39 XA49 XA51 XA57
XA62 XA64 YA25 YA58
5F041 AA11 CA34 CA40 CA46 DA18
DA26 DA44 DA46 DA57 DA58
EE25